

(51)

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



Int. Cl. 2:

B 01 F 17/34

Akt. 7/00

DT 25 11 600 A 1

(11)

Offenlegungsschrift

25 11 600

(21)

Aktenzeichen:

P 25 11 600.1-43

(22)

Anmeldetag:

17. 3. 75

(43)

Offenlegungstag:

23. 9. 76

(30)

Unionspriorität:

(22) (33) (31)

—

(54)

Bezeichnung:

Dispersionen von Fettsäuremono- / -diglycerid-Gemischen und deren Verwendung (IV)

(71)

Anmelder:

Chemische Fabrik Grünau GmbH, 7918 Illertissen

(72)

Erfinder:

Nichtnennung beantragt

(56)

Prüfungsantrag gem. § 28 b PatG ist gestellt

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DT-OS 18 01 840

DT-OS 23 47 243

DT 25 11 600 A 1

⊕ 9.76 609 839/1002

8/90

CHEMISCHE FABRIK GRÜNAU GmbH
7918 Illertissen, Auer Strasse 100

Dispersionen von Fettsäuremono-/diglycerid-Gemischen und deren Verwendung (IV)

Die Erfindung betrifft Dispersionen von Fettsäuremono-/diglycerid-Gemischen und deren Verwendung zur Herstellung von Emulsionen auf kaltem Wege.

Die übliche Methode zur Herstellung kosmetischer Emulsionen ist die, dass man Emulgand/Emulgator = Ölphase bei einer Temperatur von ca. 60 bis 70°C zusammenschmilzt, die wässrige Phase ebenfalls auf diese Temperatur erwärmt und bei dieser Temperatur die beiden Phasen vereinigt, wobei man sowohl die Wasser-zu-Öl als auch die Öl-zu-Wasser-Methode anwendet.

Die nach der Emulsionsbildung bei ca. 60 bis 70°C vorliegende Emulsion wird, eventuell nach zwischengeschalteter Homogenisierung, unter Rühren abgekühlt, wobei man während des Kalt-rührens bei einer Temperatur von 35 bis 45°C die temperatur-empfindlichen ätherischen Öle zugibt und die Emulsion bis zu einer Temperatur von 20 bis 30°C kaltröhrt.

Diese Arbeitsmethode wird in erster Linie durch den Einsatz von höherschmelzenden Emulgatoren, wie Wachsen, Fetten und Fettalkoholen, bedingt, da diese Stoffe vor einer Emulgierung in den flüssigen Aggregatzustand überführt werden müssen.

In der Praxis sieht es so aus, dass nicht nur diese hochschmelzenden Anteile auf diese Temperatur gebracht werden,

sondern dass auch die bereits bei Normaltemperatur flüssig vorliegenden Emulganden, wie Mineralöl, Pflanzenöl oder Isopropylmyristinat, ebenfalls auf diese Temperatur gebracht werden. Da man in der Regel die Wasser- und Öl-Phase bei gleicher Temperatur vereinigt, wird auch das Wasser auf die hohe Temperatur erwärmt. Vor der Emulsionsbildung muss zunächst eine beträchtliche Menge Energie in Form von Wärme zugeführt werden, die nach erfolgter Emulsionsbildung wieder mittels Kühlung abgeführt werden muss. Diese Methode ist daher zeit- und energieaufwendig.

Zur Energieeinsparung hat man den Vorschlag gemacht, in die Schmelze der Emulganden und Emulgatoren kaltes Wasser einzuführen. Dies setzt aber spezielle Geräte zur Erzielung einer optimalen Emulsion voraus.

Ferner wurden Vorschläge gemacht, die höherschmelzenden Anteile mit einem Teil der niedrigschmelzenden Anteile aufzuschmelzen und den Rest der niedrigschmelzenden Anteile nach erfolgter Schmelze zuzugeben, um auf diese Weise eine Senkung der Temperatur der Ölphase zu erreichen, und in die temperaturreduzierte Ölphase dann kaltes Wasser einzumulgieren.

Unter Kaltemulgierung versteht man die Vereinigung von Emulgand, Emulgator und Wasser zur Emulsionsbildung ohne Temperaturzufuhr, das heisst die Vereinigung der genannten Stoffe bei Raumtemperatur von ca. 20°C.

Kaltemulgierung ist möglich, wenn bei Normaltemperatur flüssige Emulganden und Emulgatoren vorliegen und mit Wasser bei dieser Temperatur unter Emulsionsbildung vereinigt werden können. Durch die Beschränkung auf die bei Normaltemperatur flüssigen Emulganden und Emulgatoren wird der Rezepturspielraum zur Herstellung

von kosmetischen Emulsionen sehr eingeengt. Bei so hergestellten Emulsionen treten Konsistenzprobleme auf, denn in vielen Fällen benötigt man zur Konsistenzgebung Wachse oder andere höherschmelzende Anteile, die auf alle Fälle vor der Emulgierung geschmolzen werden müssen, um bei der Emulgierung in geschmolzenem Zustand vorzuliegen.

Die Kaltemulgierung ist bis jetzt nur in begrenztem Ausmass durchführbar und zwar nur zur Herstellung bestimmter dünnflüssiger Emulsionen.

Die Kaltemulgierung würde grosse Vorteile mit sich bringen, nämlich

1. Einsparung von Wärmeenergie
2. Einsparung von mechanischer Energie
3. Einsparung von Zeit
4. Steigerung der Durchsatzmenge
5. schonende Behandlung von temperaturempfindlichen Inhaltsstoffen, wie z.B.
 - a) wärmeempfindliche Öle
 - b) Vitamine
 - c) ätherische Öle.

Die praktische Durchführung der Kaltemulgierung scheiterte bisher in den meisten Fällen an den mit zu verarbeitenden höherschmelzenden, konsistenzgebenden Stoffen und das Problem der Kaltemulgierung wäre gelöst, wenn es gelänge, konsistenzgebende Komponenten im kalten Zustand verarbeitbar vorliegen zu haben.

Gegenstand der Erfindung sind nun Dispersionen von Fettsäure-mono-/diglycerid-Gemischen, gekennzeichnet durch einen Gehalt an

- a) 10 bis 60 Gewichtsprozent eines Fettsäuremono-/diglycerid-Gemisches, dessen Anteil an Fettsäuremonoglycerid etwa 20 bis 80 Gewichtsprozent und dessen Anteil an Fettsäurediglycerid etwa 75 bis 15 Gewichtsprozent beträgt,
- b) 1 bis 20 Gewichtsprozent eines anionaktiven Tensids aus der Gruppe der
 - aa) Alkali- und Alkylolammoniumsalze von Fettsäuren mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen oder
 - bb) Alkali- und Alkylolammoniumsalze von Fettalkoholsulfaten mit 8 bis 16 Kohlenstoffatomen oder
 - cc) Alkali- und Alkylolammoniumsalze von Fettalkoholpolyglykoläthersulfaten mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen im Fettalkoholrest und 2 bis 5 Oxyäthyleneinheiten oder
 - dd) Alkali- und Alkylolammoniumsalze von primären und/oder sekundären Estern der Orthophosphorsäure mit Alkoholen, die 10 bis 18 Kohlenstoffatome aufweisen und gegebenenfalls in 2-Stellung mit einer Hydroxylgruppe substituiert sind, oder
 - ee) Alkali- und Alkylolammoniumsalze von mit Wein- oder Citronensäure veresterten Fettsäuremonoglyceriden mit 12 bis 20 Kohlenstoffatomen im Fettsäurerest und
- c) 20 bis 80 Gewichtsprozent Wasser.

Überraschenderweise sind die erfindungsgemäßen Dispersionen sowohl in der Lage, die Konsistenz von kosmetischen Emulsionen einzustellen, als auch als Emulgator für die nachträglich einzubringenden Mengen an bei Normaltemperatur flüssigen Ölen und ätherischen Ölen zu wirken. Besonders wichtig ist, dass die erfindungsgemäßen Dispersionen in einer Form vorliegen, die

609839 / 1002

- 5 -

BAD ORIGINAL

- 5 -

sowohl die Aufnahme von Öl als auch die von Wasser gestattet.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung dieser Dispersionen zur Herstellung von Emulsionen auf kaltem Wege.

Fettsäuremono- und -diglyceride sind ein- bzw. zweiwertige Ester aus dem dreiwertigen Alkohol Glycerin und Fettsäuren.

- 6 -

609839 / 1002

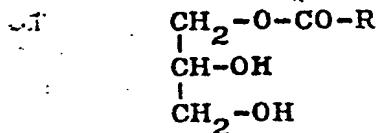
Die Herstellung kann durch Direktveresterung von Glycerin mit Fettsäuren oder aber durch Glycerinolyse von Fetten erfolgen. Bei beiden Reaktionen erhält man jedoch niemals reine Produkte, sondern Gemische aus Monoglyceriden, Diglyceriden und geringen Mengen an Triglyceriden, freiem Glycerin und freien Fettsäuren. So sind z.B. die handelsüblichen 50 %igen Mono-/Diglyceride Mischungen, bestehend aus etwa 40 bis 50 Gewichtsprozent Monoglycerid, etwa 30 bis 40 Gewichtsprozent Diglycerid und geringen Anteilen Triglycerid und Glycerin.

Beim Einbringen solcher Fettsäuremono-/diglycerid-Gemische in Wasser, auch bei Temperaturen oberhalb ihres Schmelzpunktes, bildet sich keine Emulsion. Es ist jedoch möglich, solche Gemische mittels geeigneter Hilfsemulgatoren in Dispersionen zu überführen. Je nach dem eingesetzten Hilfsemulgator zeigen diese Dispersionen ein unterschiedliches physikalisch-chemisches Verhalten.

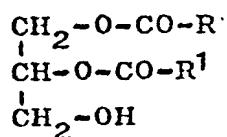
Die erfindungsgewässen Dispersionen werden in der Weise hergestellt, dass man 10 bis 60 Gewichtsprozent eines Fettsäuremono-/diglycerid-Gemisches, dessen Anteil an Fettsäuremonoglycerid etwa 20 bis 80 Gewichtsprozent und dessen Anteil an Fettsäure-diglycerid etwa 75 bis 15 Gewichtsprozent beträgt, zusammen mit 20 bis 80 Gewichtsprozent Wasser und 1 bis 20 Gewichtsprozent des als Hilfsemulgator dienenden anionaktiven Tensids auf eine Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes des Glycerid-Gemisches, also auf etwa 70 bis 100°C, erwärmt, die Schmelze intensiv röhrt und die gebildete Emulsion unter weiterem Rühren auf etwa Raumtemperatur abkühlen lässt.

Die so erhaltenen Dispersionen sind alterungsbeständig. Sie können sofort oder auch nach mehrmonatiger Lagerung zur Herstellung von kosmetischen Emulsionen auf kaltem Wege verwendet werden. Dabei können je nach Einsatzmenge der Dispersionen sowohl Lotionen als auch feste Cremes hergestellt werden.

Als Fettsäuremono-/diglycerid-Gemische werden Mischungen aus Fettsäuremonoglyceriden der allgemeinen Formel



und Fettsäurediglyceriden der allgemeinen Formel



bevorzugt, in denen R und R¹ gleiche oder verschiedene, gesättigte oder ungesättigte, geradkettige oder verzweigte, gegebenenfalls durch Hydroxylgruppen substituierte Kohlenwasserstoffreste mit 9 bis 25 Kohlenstoffatomen bedeuten. Besonders bevorzugt werden Mischungen von solchen Mono- und Diglyceriden, für die in den genannten Formeln R und R¹ jeweils 15 bis 17 Kohlenstoffatome aufweisen.

Besonders vorteilhaft ist es auch, wenn in den Fettsäuremono-/diglycerid-Gemischen der Anteil an Fettsäuremonoglycerid etwa 30 bis 60 Gewichtsprozent und der Anteil an Fettsäurediglycerid etwa 65 bis 35 Gewichtsprozent beträgt.

Die als Hilfsemulgator dienenden anionaktiven Tenside werden bevorzugt als Salze des Natriums, Kaliums oder von Mono-, Di- oder Trialkylolaminen, deren Alkyloolgruppen 2 oder 3 Kohlenstoffatome aufweisen, verwendet.

Geeignete Salze leiten sich ab von

- aa) gesättigten oder ungesättigten, geradkettigen oder verzweigten Fettsäuren mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen; Beispiele sind entsprechende Salze der Stearinsäure, Palmitinsäure, Ölsäure oder deren Mischungen; oder
- bb) sauren Schwefelsäureestern von gesättigten oder ungesättigten, geradkettigen oder verzweigten Fettalkoholen mit 8 bis 16 Kohlenstoffatomen. Beispiele sind Laurylsulfate, Myristylsulfate oder deren Mischungen; oder
- cc) sauren Schwefelsäureestern von Kondensationsprodukten gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Fettalkohole mit 2 bis 5 Mol Äthylenoxid; Beispiele sind Lauryldiäthylenglykolsulfate, Lauryltriäthylenglykolsulfate oder deren Mischungen; oder
- dd) primären und/oder sekundären Estern der Orthophosphorsäure mit gesättigten oder ungesättigten, geradkettigen oder verzweigten Alkoholen, die 10 bis 18 Kohlenstoffatome aufweisen und gegebenenfalls in 2-Stellung mit einer Hydroxylgruppe substituiert sind; Beispiele sind Cetylphosphate (Umsetzungsprodukt aus Cetylalkohol und Orthophosphorsäure im Molverhältnis 1 : 1), oder Phosphate

von in 2-Stellung mit einer Hydroxylgruppe substituierten Alkoholen mit 14 bis 16 Kohlenstoffatomen (Umsetzungsprodukte eines C₁₄-C₁₆- α -Epoxidgemisches mit Orthophosphorsäure im Molverhältnis 2 : 1 bis 2,5 : 1); oder

- ee) mit Wein- oder Citronensäure veresterten Fettsäuremono-glyceriden, deren Fettsäurereste gesättigt oder ungesättigt, geradkettig oder verzweigt sind und 12 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisen; zum Beispiel das Umsetzungsprodukt von Glycerinmonostearat mit Citronensäure im Molverhältnis 1 : 1.

Beispiel 1

a) Herstellung einer erfindungsgemäßen Dispersion:

25 Teile eines Fettsäuremono-/diglycerid-Gemisches, hergestellt durch Glycerinolyse von gehärtetem Rinder-talg, mit einem Gehalt an Monoglycerid von ca. 50 Gewichtsprozent und an Diglycerid von ca. 45 Ge-wichtsprozent werden mit

5 Teilen Natriumlaurylsulfat und

70 Teilen Wasser

gemeinsam auf 70°C erwärmt. Nach erfolgter Schmelze wird unter Intensivrührung eine Dispersion gebildet und bis 30°C kaltge-rührt. Die so erhaltene Dispersion kann sofort oder nach mehr-monatigem Stehen zur Kaltemulgierung eingesetzt werden.

b) Verwendung der nach a) hergestellten Dispersion zur Her-stellung einer Emulsion auf kaltem Wege:

50 Teile der nach a) hergestellten Dispersion
5 Teile 2-Octyldecanol
5 Teile Isopropylmyristinat
5 Teile Capryl-/Caprinsäure-Triglycerid
5 Teile Paraffinöl
5 Teile Glycerin
20 Teile entmineralisiertes Wasser

werden bei Zimmertemperatur in einem mit gegenläufigem Rührwerk ausgestatteten Kessel gemischt. Der Mischvorgang ist dann beendet, wenn eine einheitliche Creme vorliegt. Um die Lagerstabilität zu erhöhen, kann es zweckmässig sein, eine Homogenisierung nachzuschalten.

Die so erhaltene Creme ist mit einer Creme, welche auf üblichem Wege durch Warmemulgierung hergestellt wurde, in Aussehen, Stabilität und kosmetischen Eigenschaften vergleichbar.

Beispiel 2

a) Herstellung einer erfindungsgemässen Dispersion:

40 Teile eines Fettsäuremono-/-diglycerid-Gemisches, hergestellt durch Glycerinolyse von gehärtetem Schweineschmalz, mit einem Gehalt an Monoglycerid von ca. 50 Gewichtsprozent und an Diglycerid von ca. 45 Gewichtsprozent werden mit

10 Teilen eines Umsetzungsproduktes aus einem C_{14} - C_{16} - α -Epoxid-Gemisch mit Orthophosphorsäure im Molverhältnis 2 : 1, pH-Wert des Umsetzungsproduktes mit Triäthanolamin eingestellt auf 6 bis 7, und

50 Teilen Wasser

wie in Beispiel 1 a) beschrieben zu einer Dispersion verarbeitet.

b) Verwendung der nach a) hergestellten Dispersion zur Herstellung einer Emulsion auf kaltem Wege:

50 Teile der nach a) hergestellten Dispersion

7 Teile Isopropylmyristinat

7 Teile Paraffinöl

8 Teile 1,2-Propylenglykol

25 Teile entmineralisiertes Wasser

werden wie im Beispiel 1 b) beschrieben auf kaltem Wege zu einer Emulsion vermischt.

Beispiel 3

a) Herstellung einer erfindungsgemässen Dispersion:

45 Teile eines Fettsäuremono-/diglycerid-Gemisches, hergestellt durch Glycerinolyse von gehärtetem Palmöl, mit einem Gehalt an Monoglycerid von ca. 40 Gewichtsprozent und an Diglycerid von ca. 45 Gewichtsprozent werden mit

15 Teilen Cetylphosphat-Diethanolamin-Salz und

40 Teilen Wasser

wie in Beispiel 1 a) beschrieben zu einer Dispersion verarbeitet.

b) Verwendung der nach a) hergestellten Dispersion zur Herstellung einer Emulsion auf kaltem Wege:

35 Teile der nach a) hergestellten Dispersion
6 Teile Olivenöl
7 Teile 2-Octyldodecanol
4 Teile Isopropylmyristinat
4 Teile Sorbit
15 Teile entmineralisiertes Wasser

werden wie im Beispiel 1 b) beschrieben auf kaltem Wege zu einer Emulsion vermischt.

Beispiel 4

a) Herstellung einer erfindungsgemässen Dispersion:

25 Teile eines Fettsäuremono-/diglycerid-Gemisches, hergestellt durch Umesterung von gehärtetem Baumwollsaatöl, mit einem Gehalt an Monoglycerid von ca. 45 Gewichtsprozent und an Diglycerid von ca. 50 Gewichtsprozent werden mit

5 Teilen Natriumstearat und

70 Teilen Wasser

wie in Beispiel 1 a) beschrieben zu einer Dispersion verarbeitet.

b) Verwendung der nach a) hergestellten Dispersion zur Herstellung einer Emulsion auf kaltem Wege:

50 Teile der nach a) hergestellten Dispersion

8 Teile 2-Octyldecanol

8 Teile Capryl-/Caprinsäure-Triglycerid

6 Teile Sorbit

15 Teile entmineralisiertes Wasser

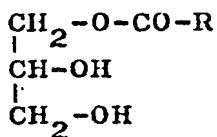
werden wie im Beispiel 1 b) beschrieben auf kaltem Wege zu einer Emulsion vermischt.

Patentansprüche

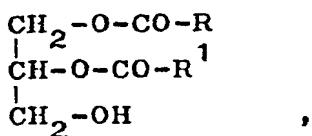
1. Dispersionen von Fettsäuremono-/-diglycerid-Gemischen, gekennzeichnet durch einen Gehalt an
 - a) 10 bis 60 Gewichtsprozent eines Fettsäuremono-/-diglycerid-Gemisches, dessen Anteil an Fettsäuremono-glycerid etwa 20 bis 80 Gewichtsprozent und dessen Anteil an Fettsäurediglycerid etwa 75 bis 15 Gewichtsprozent beträgt,
 - b) 1 bis 20 Gewichtsprozent eines anionaktiven Tensids aus der Gruppe der
 - aa) Alkali- und Alkylolammoniumsalze von Fettsäuren mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen oder
 - bb) Alkali- und Alkylolammoniumsalze von Fettalkoholsulfaten mit 8 bis 16 Kohlenstoffatomen oder
 - cc) Alkali- und Alkylolammoniumsalze von Fettalkoholpoly-glykoläthersulfaten mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen im Fettalkoholrest und 2 bis 5 Oxyäthyleneinheiten oder
 - dd) Alkali- und Alkylolammoniumsalze von primären und/oder sekundären Estern der Orthophosphorsäure mit Alkoholen, die 10 bis 18 Kohlenstoffatome aufweisen und gegebenenfalls in 2-Stellung mit einer Hydroxylgruppe substituiert sind, oder
 - ee) Alkali- und Alkylolammoniumsalze von mit Wein- oder Citronensäure veresterten Fettsäuremonoglyceriden mit 12 bis 20 Kohlenstoffatomen im Fettsäurerest und

c) 20 bis 80 Gewichtsprozent Wasser.

2. Dispersionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente a) ein Gemisch ist aus Fettsäuremonoglyceriden der allgemeinen Formel



und Fettsäurediglyceriden der allgemeinen Formel



wobei R und R' gleiche oder verschiedene, gesättigte oder ungesättigte, geradkettige oder verzweigte, gegebenenfalls durch Hydroxylgruppen substituierte Kohlenwasserstoffreste mit 9 bis 25 Kohlenstoffatomen bedeuten.

3. Dispersionen nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass R und R' 15 bis 17 Kohlenstoffatome aufweisen.

4. Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass in der Komponente a) der Anteil an Fettsäuremonoglycerid etwa 30 bis 60 Gewichtsprozent und der Anteil an Fettsäurediglycerid etwa 65 bis 35 Gewichtsprozent beträgt.

5. Verwendung von Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 4 als Emulgatoren zur Herstellung von Emulsionen auf kaltem Wege.

13. März 1975
PL/Dr. Sib-El

609839 / 1002

ORIGINAL INSPECTED

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

This Page Blank (uspto)